

天然气转化深冷分离制 CO 和 H₂ 模拟研究

郑志远^{1*}, 吴进明², 周家林³

(1. 四川恒日天然气工程有限公司, 四川 成都 610041; 2. 四川省化工研究院, 四川 成都 610041; 3. 成都沃利帕森工程技术有限公司, 四川 成都 610041)

摘要:重点分析了天然气转化制 CO 和 H₂ 工艺中 CO-H₂ 分馏装置的组分物性特点, 选择 P-R 方程来计算低温下各组分的相平衡物性, 利用 Hysys 软件模拟了低温下各组分的精馏及闪蒸分离过程, 并给出了运行结果。

关键词:天然气转化; CO; H₂; 低温分离; 流程模拟

中图分类号: TQ028.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0171-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.05.043

Simulation research on cryogenic distillation of CO & H₂ from SMR

ZHENG Zhi-yuan^{1*}, WU Jin-ming², ZHOU Jia-lin³

(1. Sichuan Hengri Natural Gas Engineering Co., Ltd., Chengdu 610041, China;

2. Sichuan Research & Design Institute of Chemical Industry, Chengdu 610041, China;

3. Chengdu WorleyParsons Engineering & Technology Co., Ltd., Chengdu 610041, China)

Abstract: The physics properties of the components in CO & H₂ distillation unit are studied, where steam methane reforming (SMR) process is used to produce CO and H₂. Peng-Robinson equation is selected to calculate physics properties of the components in cryogenic condition. The distillation and flash process are simulated using HYSYS. The operation result is also given.

Key words: SMR; CO; H₂; cryogenic distillation; process simulation

CO 作为重要的羰基合成原料气, 可以制取几乎所有的初级化学品, 如甲醇、甲酸、甲胺、乙酸、异氰酸酯、碳酸二甲酯、光气和农药除草剂等^[1]。

H₂ 作为大宗化工原料气体, 被广泛用于工业过程中, 如石油、化工、冶金、医药、航天等。

工业上分离精制 CO 和 H₂ 主要工艺有深冷分馏、变压吸附 (PSA)、溶液吸收和膜分离技术。

PSA 工艺主要分为基于 5A 分子筛的二段法和基于负载一价铜吸附剂的一段法 2 种工艺。可以在常温下进行操作, 但存在以下问题: 单系列规模有限, 对大规模装置需要平行使用多套装置; 多系列并行操作过程中需要频繁地切换再生, 对于程控阀的要求比较高。

吸收工艺包括铜氨溶液吸收法和 Cosorb 法。是使混合气体与适当的液体接触, 气体中的 1 个或多个组分溶解于液体内, 不能溶解的气体保留在气相中, 于是混合气体组分得以分离。原料气中的 H₂S、NH₃ 等组分的存在会与络合溶剂发生副反应, 降低溶液的吸收能力, 需要配给复杂的预处理

系统; 加热解析出来的 CO 中含有甲苯蒸气、HCl, 需进行再净化。该方法投资大, 还存在污染环境的问题^[2]。

膜分离技术的关键在于高性能的膜材料^[3]。该技术在合成气分离中首次应用是美国孟山都公司开发的 PRISM 分离器用来调整 H₂/CO 比^[4]。膜分离技术不需要干燥以及扩展设备, 流程短, 能耗低, 污染少, 但是目前关于 CO 专用膜性能的研究还不完善, 需要在 CO 纯度、通气量、选择性等方面进行改进。

深冷工艺始于 20 世纪 60 年代, 该法工艺成熟, 处理量大, 产品纯度高, 适于大规模生产^[5]。随着装置规模的大型化, 深冷分馏技术日益成为首选的技术。

1 深冷分馏基础

1.1 制冷原理

深冷分馏的制冷基本原理是焦耳汤姆逊效应。节流中温度随压力的变化率称为焦耳-汤姆逊系数

$\mu_{j-T} = (\partial T/\partial P)_H$, 全微分式:

$$dH = (\partial H/\partial P)_T dP + (\partial H/\partial T)_P dT$$

节流过程为等焓过程, 因此 $\Delta H = 0$, 由上式得:

$$\mu_{j-T} = (\partial T/\partial P)_H = -(\partial H/\partial P)_T / (\partial H/\partial T)_P = -[(\partial U/\partial P)_T + \{\partial(PV)/\partial P\}_T] / C_p$$

上式中, $C_p > 0$, $(\partial U/\partial P)_T > 0$, μ_{j-T} 的正负由分子的第二项 $\{\partial(PV)/\partial P\}_T$ 决定, 可以查真实气体的 PV-P 恒温曲线得到。 μ_{j-T} 的正负也可以直接查各种气体的转换曲线得到。

由 $\mu_{j-T} = (\partial T/\partial P)_H$, 由于膨胀过程 $dP < 0$, 故当 $\mu_{j-T} > 0$ 时, $dT < 0$, 表明节流膨胀后制冷; 当 $\mu_{j-T} < 0$ 时, $dT > 0$, 表明节流膨胀后制热; 而当 $\mu_{j-T} = 0$ 时, $dT = 0$, 即节流膨胀后, 温度不变。

1.2 深冷分馏工艺选择

深冷分馏精制 H_2 和 CO 工艺主要分为部分冷凝和低温甲烷洗 2 种工艺。部分冷凝工艺利用各组分间沸点的不同, 通过对高压合成气膨胀提供高品位冷量, 将压缩功转换成分级冷凝的冷量, 最后得到预期的产品; 低温甲烷洗工艺则是利用 CO 在液相 CH_4 中溶解度较大的特性, 实现 H_2 与 CO 的分离, 最后精馏回收 CH_4 制得高纯 CO。

部分冷凝工艺适用于甲烷含量很低的合成气净化分离, 例如部分氧化 (POX) 或壳牌粉煤气化 (SCGP) 下游; 低温甲烷洗工艺适用于甲烷含量相对较高的合成气净化分离, 例如天然气水蒸汽重整 (SMR) 或鲁奇碎煤加压气化 (FBDB) 下游。本研究合成气来自天然气的水蒸汽重整工艺, 故低温分离采用低温甲烷洗工艺。

2 工艺流程模拟

采用 Aspen Hysys 流程模拟软件, 对天然气水蒸汽重整合成气中的 H_2 、CO 和 CH_4 深冷分馏进行模拟计算与分析, 加深对工艺流程的理解, 优化操作条件, 为实际装置的设计提供理论依据。

2.1 热力学方程的选择

本研究对 H_2 和 CO 的低温分离采用 Peng-Robinson 模型进行计算。PR 模型适用于气液相平衡及烃类液体密度的计算, 在 HYSYS 软件包中, 对原 PR 模型进行了改进, 拓宽了适用范围, 提高了对非理想物系物性的预测准确度。

PR 模型能够严格计算任何单相、两相和三相物系的物性, 并且具有很高的计算效率和可靠性。其温度压力适用范围如下: 温度范围 $> -271^\circ C$, 压力

范围 $< 100\ 000\ kPa$

2.2 模拟计算

2.2.1 计算条件

以天然气为原料制取 H_2 和 CO, 产能及指标如表 1 和表 2 所示。原料天然气组成如表 3 所示。

表 1 氢气产能及指标

组成	$H_2/\%$	饱和烃/ $\%$	CO/ 10^{-6}	总碳/ 10^{-6}	$N_2/\%$	$O_2/10^{-6}$	硫及硫组分 (以单质硫计)/ 10^{-6}
摩尔分数	≥ 99.5	≤ 0.5	≤ 1	≤ 3	≤ 0.5	≤ 10	≤ 1

注: 温度 $\leq 40^\circ C$, 压力 0.21 ~ 0.25 MPa 流量 1 030 kg/h。

表 2 一氧化碳产能及指标

组成	CO/ $\%$	$N_2/\%$	$CH_4/10^{-6}$	$O_2/\%$	$H_2/\%$	$H_2O/10^{-6}$
摩尔分数	≥ 98	≤ 1.4	≤ 20	≤ 0.1	≤ 0.4	≤ 50

注: 常温, 压力 0.12 MPa 流量 3 963 kg/h。

表 3 原料天然气组成

组成	$C_1/\%$	$C_2/\%$	$C_3/\%$	$C_4/\%$	$C_5/\%$	CO	$N_2/\%$
摩尔分数	87 ~ 90	4 ~ 5	1	0.2 ~ 0.4	≤ 0.1	痕量	4 ~ 6

注: 常温, 压力 0.11 MPa。

2.2.2 计算过程

总流程框图如图 1 所示。

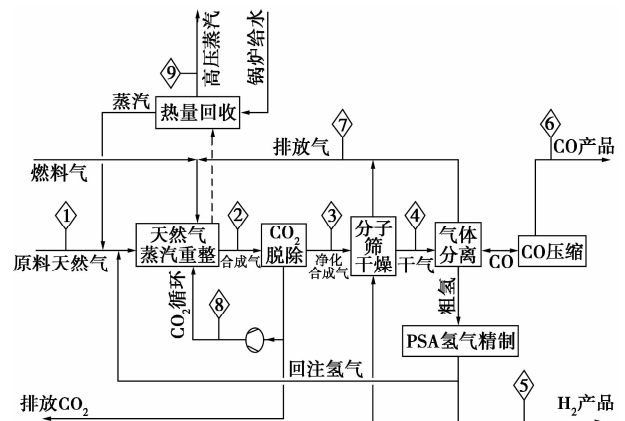
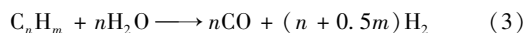
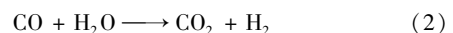
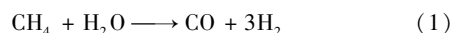


图 1 天然气转化深冷分馏制 CO 和 H_2 流程框图

(1) 天然气水蒸汽重整

天然气水蒸汽重整的目的是产生粗合成气。

原料天然气经过预处理脱除硫组分后, 在转化炉内和水蒸汽发生重整反应:



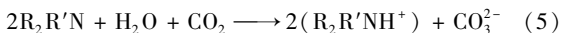
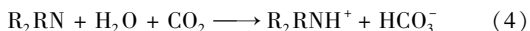
天然气经过重整后生成粗合成气(CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄、N₂等),经过冷却后进入到二氧化碳脱除工序。

天然气水蒸汽重整反应是强吸热反应,需要的热量由外部燃料气燃烧提供。合成气及烟气的热量由锅炉给水产生高压蒸汽带走,蒸汽进入到厂区蒸汽管网。

(2) CO₂ 脱除

CO₂ 脱除工序的目的是脱除合成气中的 CO₂,防止在冷箱和低温管道中冻堵。

在 CO₂ 脱除工序,合成气中的 CO₂ 和有机活化胺溶液发生化学反应被吸收,脱除至体积分数 20 × 10⁻⁶ 以下。吸收反应的化学方程式为:



吸收了 CO₂ 的胺溶液经过换热后在再生塔内进行再生,再生后的胺溶液经过换热冷却后被循环泵打至吸收塔顶部循环利用。

再生解析出来的 CO₂ 一部分被压缩回天然气水蒸汽重整工序调节碳含量,以保持重整后合成气中的 H₂ 和 CO 的适当比例,其余部分做放空处理或它用。

(3) 分子筛干燥

分子筛干燥工序的目的是将合成气中的饱和水脱除至体积分数 0.1 × 10⁻⁶ 以下,以防止在冷箱和低温管道中发生冻堵。

分子筛干燥包含 2 个外部保温的吸附器。吸附器操作通过一套由程序控制的阀门系统实现。吸附再生的介质为输送至界区的氮气或分离工序分离出的氢气。

(4) 气体分离

气体分离的目的是将干燥后的合成气中的 H₂、CO、CH₄、N₂ 分离开,得到产品。

干燥后的合成器通过主换热器被冷却到 -180℃,CO 和 CH₄ 被冷凝下来,然后在甲烷洗涤塔中将 H₂ 分离出来;为降低富氢气中一氧化碳的含量,塔顶采用了一股液体甲烷对气体进行洗涤。为抵消吸收过程产生热量而导致的塔操作温度升

高,采用低压一氧化碳在蒸发器中蒸发吸热维持甲烷洗塔的操作温度;富氢气通过主换热器复热后用作前端分子筛脱水装置的再生气,然后通过 PSA 装置精制得到符合产品纯度的产品氢气。

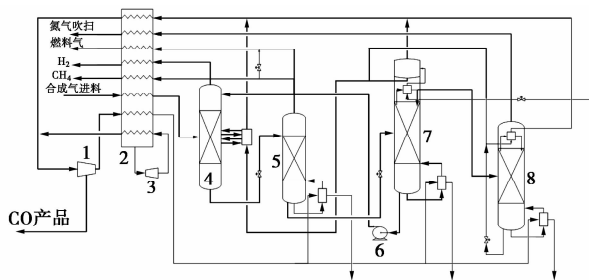
甲烷洗塔塔底富 CO 液体节流膨胀后进入到砌体塔中进行汽提,以脱除液体中溶解的氢气。汽提塔的能量由 CO 的冷凝供给;汽提塔塔顶的气体称为闪蒸气,闪蒸气经过主换热器复热后被用作厂区燃料气使用。

汽提塔塔底的产品被送到 CO/CH₄ 分离塔。CO/CH₄ 分离塔的作用是塔顶得到 CO/N₂ 混合气体,塔底得到纯 CH₄。分离塔的塔底能量由 CO 在重沸器中冷凝供给,塔顶冷凝能量由 CO 蒸发提供;为保持塔顶的回流量,在塔顶设置有 CO 分离器。塔底的纯 CH₄ 一部分被泵循环送至甲烷洗塔塔顶作为回流用,其余部分通过换热器复热后送出装置作为厂区燃料气使用。

CO/CH₄ 分离塔塔顶的 CO/N₂ 混合物进入到 CO/N₂ 分离塔进行氮气分离。分离塔的塔釜能量由 CO 冷凝提供,塔顶冷凝能量由 CO 的蒸发提供。塔顶富氮气被主换热器复热后用作厂区燃料使用;塔釜纯 CO 被复热后送入到 CO 压缩机组。

整个分离装置的能量需求由 CO 循环压缩机加压后的 CO 提供,循环压缩机同时为产品 CO 加压。

装置的冷量平衡由 CO 膨胀机保持。工艺流程如图 2 所示。



1—CO 压缩机;2—主换热器;3—CO 膨胀机;4—甲烷洗塔;
5—气提塔;6—甲烷泵;7—CH₄/CO 分离塔;8—CO/N₂ 分离塔

图 2 甲烷洗深冷分馏 CO/H₂ 流程图

2.2.3 计算结果

计算结果如表 4 所示。

表 4 模拟计算结果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
气相分率	1	1	1	1	1	1	1	1	1
温度/℃	40	39.78	44.52	40.00	40.00	40.00	37.54	149.19	405.00
压力/kPa	1201.33	2611.33	2591.33	2576.33	2826.33	1791.33	281.33	2801.33	4871.33

续表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
摩尔流量/($\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$)	214.15	834.85	761.19	758.17	510.08	143.76	97.64	47.00	261.37
质量流量/($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	3847.76	9656.78	6429.44	6375.07	1052.46	4019.35	1282.11	2040.10	4708.53
密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	8.50	11.59	8.23	8.26	2.22	19.32	1.43	36.29	16.80
分子质量	17.9674	11.5671	8.4466	8.4085	2.0633	27.9580	13.1307	43.4063	18.0151
摩尔分数									
C_1	0.8750	0.0486	0.0532	0.0534	0.0012	0.0044	0.4084	0.0006	0.0000
C_2	0.0500	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C_3	0.0100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C_4	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N_2	0.0600	0.0154	0.0169	0.0170	0.0008	0.0110	0.1023	0.0001	0.0000
H_2O	0.0000	0.0032	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0108	1.0000
CO	0.0000	0.1819	0.1993	0.2001	0.0003	0.9845	0.1046	0.0016	0.0000
CO_2	0.0000	0.0879	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.9803	0.0000
H_2	0.0000	0.6631	0.7266	0.7295	0.9976	0.0000	0.3845	0.0066	0.0000

3 模拟结果讨论

3.1 CO_2 循环量对产品的影响

CO_2 循环量与 CO/H_2 产量的趋势图如图 3 所示。氢气的产量是随着 CO_2 循环量的增加而呈降低趋势的,这是由于 CO_2 循环量的增加抑制了反应(2)的正向进行,但氢气主要由反应(1)产生,所以氢气产量随着 CO_2 循环量的增加而缓慢降低;而 CO 的生成量则是(1)、(2)、(3)反应同等贡献,所以 CO_2 体系中 CO_2 浓度的变化对 CO 含量的影响剧烈,呈现出抑制-促进-抑制这样的波浪变化,这主要是随着 CO 在体系内的浓度变化而变化的。

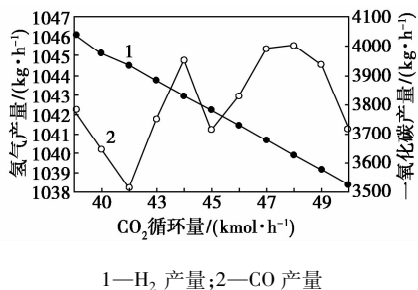


图 3 CO_2 循环量- CO/H_2 产量趋势图

3.2 CH_4 洗涤量对深冷产氢摩尔分数的影响

CH_4 循环量对深冷产氢摩尔分数的影响曲线如图 4 所示。随着循环量的增大,塔顶氢气的摩尔分数先增大,后逐渐降低。这是由于随着循环量的增大,塔内上升气体中的 CO 会大量被循环的液体

CH_4 洗涤溶解下来,因而氢气摩尔分数持续增高;在洗涤溶解上升气体中 CO 的同时,液体 CH_4 也在相应蒸汽压下蒸发,进入到富氢气中去,当气体中的 CO 被大量洗涤溶解后, CH_4 的蒸发成为富氢气中杂质的主要来源,因此富氢气的摩尔分数又呈逐渐下降的趋势。

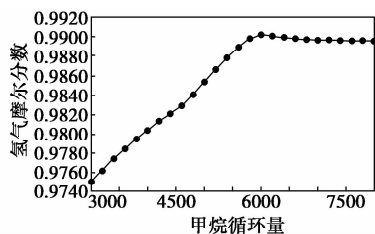


图 4 氢气摩尔分数-甲烷循环量趋势图

3.3 甲烷洗塔中间冷却器对氢气摩尔分数的影响

本文中研究了该换热器负荷与塔顶氢气摩尔分数的关系,其趋势曲线如图 5 所示。随着换热器

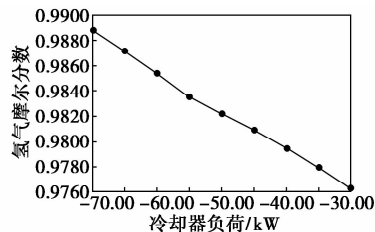
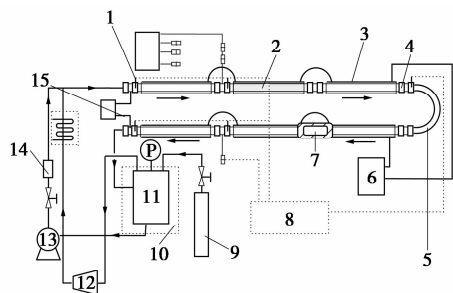


图 5 甲烷洗塔冷却器负荷-氢气摩尔分数趋势图

(下转第 176 页)



1—高精度温度传感器;2—透明管;3—循环管;4—弯头连接处;
5—U型管;6—循环水浴;7—可视窗口;8—数据采集系统;
9—气瓶;10—制冷系统;11—混合釜;12—压缩机;13—离心泵;
14—流量计;15—微分差压计

图 1 模拟水合物循环管路示意图

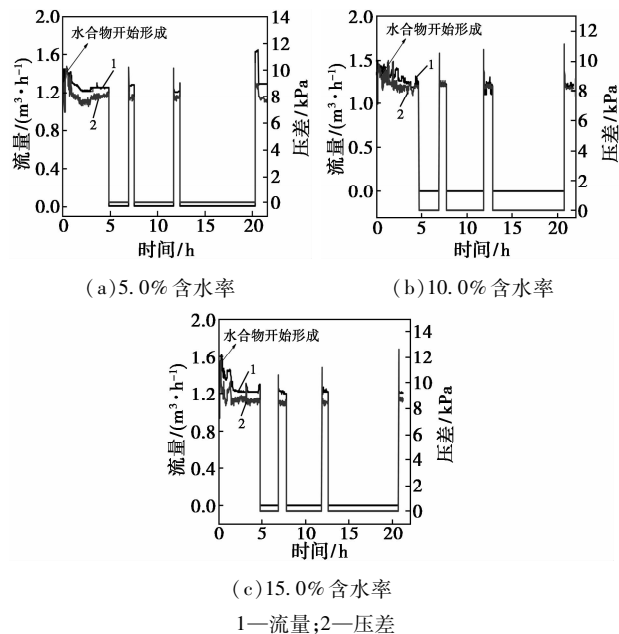
物表面活性剂复配而得。不同实验体系所用原料气均为天然气,水合物形成平衡条件均由 Chen-Guo 模型计算^[15]。

2 实验结果与讨论

利用模拟水合物循环管路,系统考察了复配型水合物阻聚剂在(柴油+水+天然气)体系内的阻聚效果,详细分析了水合物浆液形成过程中流量、压差、气体组成、宏观形态以及停输/重启过程的变化规律。实验考察的含水率分别为 5.0%、10.0% 和 15.0%,复配型水合物阻聚剂添加量均为体系水量的 2.0%,实验温度和压力分别为 274.2 K 和 2.5 MPa。

2.1 不同含水率流量和压差变化情况分析

图 2 为不同含水率条件下水合物浆液形成过程中流量和压差随实验时间的变化情况,零点代表开始注天然气。由流量和压差变化曲线可知,天然气注入后不久(一般小于 20 min),环路内即形成水合物,随着水合物颗粒的出现,体系流量伴随着波动开始下降,而后逐渐趋于稳定;体系压差



(a) 5.0% 含水率

(b) 10.0% 含水率

(c) 15.0% 含水率

1—流量;2—压差

图 2 不同含水率体系实验过程流量和压差变化情况

(上接第 174 页)

负荷的增大,塔顶氢气的摩尔分数持续增高,这和溶解过程中放热的规律是一致的。但是由于换热器夹点温度的限制,该负荷不能无限制增加,当换热负荷为 -60 kW 时,夹点温度为 2℃。

4 结论

对天然气水蒸汽转化深冷分馏制取 CO 和 H₂ 进行了模拟研究,针对其中关键影响因素进行了分析,得出以下结论。

(1) 甲烷洗法适用于与天然气蒸汽转化工艺配套,大规模制取高纯度的 CO 和 H₂。本模拟研究 CO 回收率达到 93.3%。

(2) 适当选取 CO₂ 的循环量,能够满足产品对 CO 和 H₂ 产量和比例的不同要求。本研究中当 CO₂ 循环量为 47 kmol/h 时,CO 产量为 4 019 kg/h, H₂ 产量为 1 052 kg/h。

(3) 甲烷洗塔中间冷却器的设计影响到整个装置的运行效果,模拟结果显示,当换热负荷在 -60 kW 时,能够在满足换热器夹点温度的前提下使氢气纯度达到最高。在具体设计中建议根据实际工况适当留取裕量。

(4) 甲烷循环洗涤量对氢气纯度的影响明显,当采用 0.9 的回流比时氢气纯度最高。

参考文献

[1] 张彩丽,袁鹏民. 一氧化碳深冷分离模拟浅析[J]. 大氮肥, 2011, 34(1): 15-16.
[2] 邢涛,胡力,韩振飞. 深冷分离 CO 工艺模拟及分析[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(9): 1109-1110.
[3] 陆军民. 工业 CO 废气回收利用现状与展望[J]. 化工科技市场, 2001, (11): 22-25.
[4] 夏春江. 气体膜分离技术在甲醇生产中的应用[J]. 贵州化工, 2004, 29(2): 40-41.
[5] 蒋旭,厉彦忠. CO-H₂ 分离装置的流程模拟与研究[J]. 现代化工, 2014, 34(8): 166-169. ■